Über die Bromierung des Methylcinchonins.

Dipl. Ing. Wilhelm Mühlauer.

Über die Bromierung des Methylcinchonins.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Wilhelm Mühlauer

aus Ansbach.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 19. Dezember 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1913.

Ansbach 1914.

Buch- und Kunstdruckerei Otto Schnug.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle dem Vorstande des organisch-chemischen Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Lipp für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Besonders danke ich noch Herrn Professor Dr. Gg. Rohde, der diese Arbeit anregte, mir bei der Ausführung mit stets bereiter Liebenswürdigkeit zur Seite stand und durch seine tatkräftige Unterstützung jederzeit meine Arbeit zu fördern bestrebt war.

EINLEITUNG.

Ähnlich wie **Cinchonin** nach den Feststellungen von W. v. Miller und Gg. Rohde durch ca. 36-stündiges Erhitzen mit 50% -iger Essigsäure in das **Cinchotoxin** übergeht,[1]) das sich durch spätere Untersuchungen[2]) als identisch mit dem schon von Pasteur erhaltenen **Cinchonicin** erwiesen hat, so bildet sich unter noch zu erörternden Bedingungen aus dem **Jodmethylat** des **Cinchonins** das **Methylcinchonin, das identisch ist mit Methylcinchotoxin.**[3])

In beiden Fällen vollzieht sich diese Umwandlung unter Lösung einer Kohlenstickstoffbindung und Übergang der sekundären Alkoholgruppe in eine Ketongruppe. Der im 1. Falle tertiär, im 2. quartär gebundene **Piperidinstickstoff** geht dabei in eine **Iminogruppe** bzw. **Methyliminogruppe** über.[4]) Der Prozeß wird nach der neueren Auffassung des **Cinchonins** [5]) durch

---

[1]) W. v. Miller u. Gg. Rohde, Ber. 28, I, 1056 (1895) und Ber. 27, 1187 (1894).

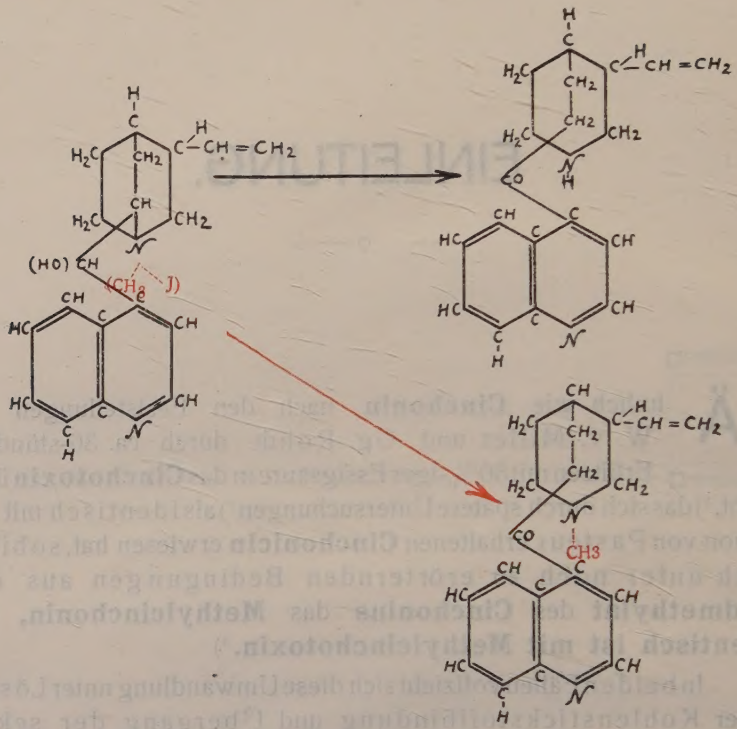
[2]) Ber. 28, I, 1071 (1895) und Ber. 33, III, 3219 (1900).

[3]) Siehe Seite 13 Fußnote 2.

[4]) W. v. Miller u. Gg. Rohde, Ber. 27, 1187 u. 1278; sowie Gg. Rohde und Antonaz, Ber. 40, 2, 2329 u. Rabe, Ber. 44,824.

[5]) Rabe u. Ritter, Ann. 350, 180 (1906).
Rabe, Ber. 40, 2, 2013 (1907).
Gg. Rohde u. A. Antonaz, Ber. 40, 2, 2337.
Bernhard u. Ibele, Ber. 40, 3, 2874.
P. Rabe, Ber. 40, 3, 3280 (1907) u. Ber. 41, 1, 62 (1908) sowie Ann. 364, 330 u. 365, 353 (1909).

das folgende Schema zum Ausdruck gebracht:



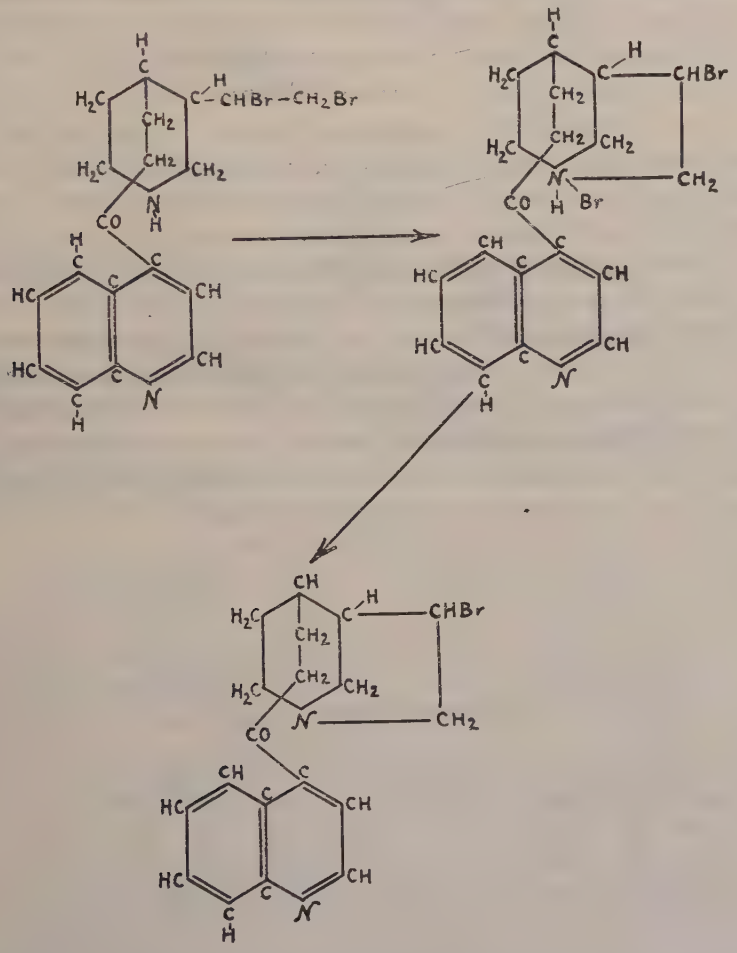
Um den Nachweis zu führen, daß die **Vinylgruppe** bei dieser Umlagerung intakt geblieben ist, hat König [1]) den Versuch gemacht, das **Cinchotoxin** nach Analogie der Bromierung des **Cinchonins** durch Comstock und Königs [2]) in ein Dibromid überzuführen, ohne indessen die dabei erhaltenen Produkte deuten zu können.

Bartz hat diese Versuche später wieder aufgenommen und gibt an, bei der Bromierung in bromwasserstoffsaurer Lösung zwei Salze von verschiedenem Schmelzpunkt erhalten zu haben, die beide die Zusammensetzung doppeltbromwasserstoffsaurer Salze des Cinchotoxindibromids hatten.[3]) Aus

---

[1]) R. König, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1902, Seite 34).
[2]) Comstock u. Königs, Ber. 19, 2853 (1886).
[3]) Bartz, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1909).

diesen Salzen entstehen nach Bartz durch Abspaltung der Bromwasserstoffsäure mittels Natronlauge zwei gleichfalls isomere Basen, die jedoch auffallenderweise keine Iminogruppe mehr enthielten, sondern tertiär waren. Hieraus zog Bartz den Schluss, dass die aus den Salzen freigemachten ursprünglich sekundären Basen durch **„innere Alkylierung“** nach dem Formelschema:



in tertiäre Basen übergegangen sind.[1])

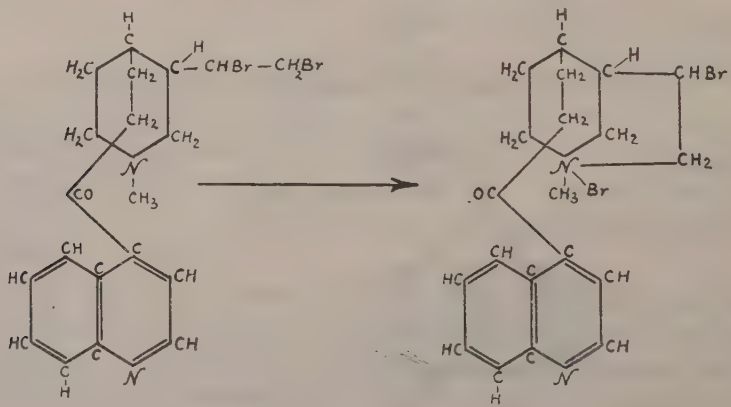
[1]) Hierbei ist willkürlich angenommen, dass es die endständige Gruppe der β-Seitenkette ist, welche sich an das N-Atom angelagert hat.

Derartige **„innere Alkylierungen“** sind schon verschiedentlich beobachtet worden, so bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff auf Monomethylol-α-Pikolin bezw. Bromwasserstoff auf Dimethylol-α-Pikolin[1]), ferner bei der Umwandlung halogenhaltiger monocyklischer Tropinbasen in bicyklische Tropanmethylammoniumsalze[2]) und bei der Bildung von β-Äthylchinuclidin und Chinuclidin ausgehend vom γ-Monomethylolhexahydro-β-collidin[3]) bezw. von γ-Pipecolylalkin.[4])

Ein weiteres sehr interessantes Beispiel dieser Art ist die ganz neuerdings von Kaufmann ausgeführte Synthese von Dihydrocinchoninon und Dihydrochininon aus Bromdihydrocinchotoxin und -Chinotoxin.[5])

Diese **„inneren Alkylierungen“** erfolgen jedoch insgesamt von einer α- oder γ-Stellung aus, während jene von Bartz eine **„innere Alkylierung“** von einer β-Stellung aus sein würde.

Ist nun diese Deutung richtig, so müsste man aus Gründen der Analogie bei der Bromierung des Methylcinchonins auf ähnliche Erscheinungen stossen, aber in Folge der Anwesenheit der Methylgruppe am Piperidinstickstoff entsprechend folgendem Schema zu zwei quartären Salzen gelangen:



[1]) K. Löffler, Ber. 37, 1, 161 (1904) und F. Söllner, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1909).

[2]) Willstätter: Ann. 317, 307; Ber. 34, 1, 138 (1901).

[3]) Königs, Ber. 37, 3, 3245 (1904). [4]) Löffler, Ber. 42, 1, 126.

[5]) Kaufmann, Ber. 46.

Ich unterzog mich daher der Aufgabe, den Verlauf der **Bromierung des Methylcinchonins** zu untersuchen und die Basen bezw. Salze zu studieren, die bei der Zersetzung der primär entstehenden Salze gebildet werden.

SPEZIELLER TEIL.

Darstellung des Methylcinchonins.

Zu diesem Produkte, das zuerst von Claus und Müller erhalten wurde,[1]) gelangt am bequemsten vom Jodmethylat des Cinchonins aus.[2])

Die Anlagerung des Jodmethyls an das Cinchonin soll bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur geschehen.[3]) Auf 300 g Cinchonin verwendete ich ca. 1¼ l Methylalkohol und 150 g Jodmethyl (theoretisch: 145 g).

Die Reaktion liess ich in einem Rundkolben mit Walterkühler vor sich gehen. Zur Verhütung der Krustenbildung benützte ich eine Rührvorrichtung. Schon nach ca. 15 Minuten konnte ich den Beginn der Reaktion konstatieren. Der Alkohol nahm eine gelbliche Farbe an, die bei längerer Reaktionsdauer schliesslich in ein schönes Rot überging. Das ursprünglich ein feines Pulver bildende Cinchonin verwandelte sich allmählich in einen voluminösen Körper, dessen Neigung zur Krustenbildung durch andauerndes Rühren entgegengewirkt wurde. Nach beiläufig 2 Tagen war die Anlagerung des Jodmethyls an das Cinchonin beendet, was durch die glatte Löslichkeit des Reaktionsproduktes in kochendem Wasser bewiesen war. Eine unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisierte Probe des Cinchoninjodmethylates lieferte weisse, glänzende Blättchen. Da dieselben den gleichen Schmelzpunkt wie das etwas gelblich gefärbte Rohprodukt zeigten, konnte ich es unterlassen, letzteres

[1]) Claus und Müller, Ber. 13, 2290 (1880).
[2]) Stahlschmidt, Annalen der Chemie 90, 219 (1854).
[3]) Schwab, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1905).

einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisieren zu unterwerfen, was bei der verhältnismässig grossen Menge desselben bezüglich Zeit-, Material- und Apparaturaufwand sehr zu begrüssen war. Die Menge an Rohprodukt betrug 350 g.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden durch Abdestillieren des Alkokols unter gleichzeitiger Anwendung eines Vakuums weitere Mengen des Jodmethylates erhalten. Die nunmehr stark gelbliche Farbe desselben konnte wiederum durch Umkrystallisieren des Produktes aus Wasser unter Zusatz von frisch ausgeglühter Tierkohle behoben werden. Auf diese Weise konnte ich noch 68 g reines Produkt erhalten. Die Gesamtausbeute betrug also 418 g. Da theoretisch 445 g entstehen müssten, entspricht dies einer Ausbeute von 94%. Bei Prüfung des Schmelzpunktes fand ich, daß derselbe je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 260° und 270° schwankte, im Mittel also bei 265° lag. Das Schmelzen erfolgte unter Zersetzung und intensiver Schwarzfärbung der Substanz.

Um das Jodmethylat in das Methylcinchonin[1] **überzuführen** — dasselbe ist identisch mit dem durch Methylierung von Cinchotoxin entstehenden Methylcinchotoxin[2] — kochte ich 318 g Jodmethylcinchonin mit überschüssiger 3%-iger Natronlauge (40 g statt theoretisch 38, 35 g) ca. 2 Tage unter Durchleiten eines kräftigen Dampfstromes. Diese Operation wurde in einer gut gereinigten Blechflasche vorgenommen, da Glasgefässe unter der dauernden Einwirkung von kochender Natronlauge leicht springen.[3])

Das Methylcinchonin wird so in Form eines bräunlichen Öles erhalten, das nach kurzem Abkühlen in einer grossen Porzellanschale beim Impfen und Reiben mit dem Glasstabe zu rötlich-grau gefärbten krystallinischen Klumpen erstarrt.

Um es umzukrystallisieren, wendete ich Äther an, aus welchem es in hervorragend schönen, weingelben, glasglänzenden Krystallen gewonnen wurde, die übereinstimmend mit den Angaben von Claus bei 74° bis 75° schmolzen.

---

[1]) Claus und Müller, Ber. 13, 2290 (1880).

[2]) Vgl. W. v. Miller u. Gg. Rohde, Ber. 27, 1280; Ber. 28, 1066 u. Ber. 33, 3221.

[3]) Schwab, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1905).

Aus Acetessigester umkrystallisiert erhielt ich es gleichfalls in schönen Krystallen.

Die Krystallisationsprodukte der ätherischen Mutterlaugen zeigten weniger gelbliche als rötliche Farbe, welch' letztere sehr wahrscheinlich durch geringe Verunreinigung sowie Belichtung bedingt war; durch wiederholtes Umkrystallisieren aber behoben werden konnte.

Die Gesamtausbeute an Rohprodukt betrug 280 g, an reinem Material 265 g. Die theoretische Ausbeute ist 295 g.

Bromierung des Methylcinchonins.

Da die Bromierung in Chloroform- oder Eisessiglösung beim Cinchotoxin sich nicht geeignet erweist und König[1]) und Bartz[2]) die günstigsten Resultate in bromwasserstoffsaurer Lösung erzielt hatten, so nahm ich die Bromierung des Methylcinchonins gleichfalls in bromwasserstoffsaurer Lösung vor.

Ich lasse die diesbezüglich angestellten Versuche hier folgen.

I.

5,2 g Brom, d. i. die ungefähr theoretische Menge, wurden in 7 g 48%-iger Bromwasserstoffsäure und 11 g Wasser gelöst und unter fortgesetztem Schütteln und guter Kühlung allmählich und tropfenweise zu einer Lösung von 10 g Methylcinchonin in 11 g 48%-iger und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure gegeben.[3]) Das Brom wurde hierbei momentan unter Bildung harziger Massen von Perbromid verbraucht, die beim Schütteln anfänglich wieder leicht in Lösung gingen. In dem Masse jedoch, wie mehr Brom zugegeben wurde, vollzog sich die Lösung des ausgeschiedenen Produktes immer langsamer und schwieriger.

Um dieselbe zu begünstigen und dadurch den Lösungsprozess zu beschleunigen, setzte ich portionsweise Alkohol hinzu, der nach Angabe von Bartz von günstigem Einfluss ist.

---

[1]) R. König, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1902 Seite 35).

[2]) Bartz, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1909).

[3]) Die Gesamtmenge der Bromwasserstoffsäure (18 g) ist etwas grösser als die für die Bildung von 2-fach bromwasserstoffsaurem Salz erforderliche (rund 12 g).

Nachdem ich alles Brom zugegeben hatte, gab ich das Reaktionsprodukt in die Schüttelmaschine. Hierbei lösten sich die noch vorhandenen ansehnlichen Mengen von Perbromid allmählich auf, während ein gelblicher krystallinischer Körper zur Abscheidung kam. Nach beiläufig 8 Stunden war die Lösung des Harzes eine vollständige. Das Ganze wurde nun in einer Eis-Kochsalzmischung noch einige Stunden stehen gelassen, um eine eventuelle Vermehrung an ausgeschiedenem Produkt eintreten zu lassen. Eine ins Auge fallende Zunahme desselben konnte ich dabei aber nicht bemerken.

Das weissgelbe Produkt wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und auf den Tonteller gebracht. Es schmolz scharf bei 198°. Die Ausbeute betrug 7 g.

II.

Da es interessant war, zu untersuchen, welchen Einfluss eine schon vor der Bromierung zugesetzte bestimmte Quantität Alkohol auf den Reaktionsverlauf hatte, wendete ich bei diesem Versuch 60%-igen Alkohol zur Verdünnung an und zwar in derselben Menge wie Wasser bei der vorigen Bromierung.

Es wurden also 5,2 g Brom in 7 g 48%-iger Bromwasserstoffsäure und 11 g 60%-igem Alkohol gelöst und diese Lösung unter gleichen Bedingungen wie vorhin zu einer Lösung von 10 g Methylcinchonin in 11 g 48%-iger und mit dem gleichen Volumen 60%-igem Alkohol verdünnter Bromwasserstoffsäure gegeben.

Es traten hierbei die früheren Erscheinungen auf, nur mit dem Unterschiede, dass sich die harzigen Massen von Perbromid von Anbeginn bis zum Schlusse viel rascher lösten. Schon nach 2-stündiger Bearbeitung in der Schüttelmaschine waren sie vollständig verschwunden und dafür der oben erwähnte krystallinische Körper abgeschieden. Die Ausbeute an letzterem entsprach der beim ersten Versuch erhaltenen.

Da ich somit nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren einen rascheren Reaktionsverlauf und bezüglich der Ausbeute ein gleich günstiges Resultat erzielt hatte, so führte ich unter Zugrundelegung der früheren Mengenverhältnisse nunmehr eine Bromierung in grossem Maßstabe aus.

Ich brachte zur Anwendung: 100 g Methylcinchonin, gelöst in 110 g 48%-iger Bromwasserstoffsäure und 110 g 60%-igem Alkohol; ferner 52 g Brom, gelöst in 70 g 48%-iger, mit dem gleichen Volumen 60%-igem Alkohol verdünnter Bromwasserstoffsäure. Der Verlauf war wiederum wie beim vorigen Versuch. Die Menge des ausgeschiedenen krystallinischen Reaktionsproduktes betrug, nachdem die ganze Masse noch mehrere Stunden in einer Kältemischung gestanden hatte, 70 g. Das Schmelzen erfolgte wiederum unter Aufschäumen und Braunrotfärbung bei 198°.

Zum Umkrystallisieren des Körpers benützte ich zunächst Wasser, in dem das Produkt ziemlich schwer löslich ist, und zwar wurden dem Wasser stets einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt, da Bartz bei der Bromierung des Cinchotoxins beobachtet hatte, dass die von ihm erhaltenen doppeltbromwasserstoffsauren Salze ohne diesen Zusatz Bromwasserstoffsäure abspalten.

Bei raschem Auskrystallisieren unter Anwendung einer gerade zur Lösung in der Siedehitze ausreichenden Menge Wasser erhielt ich anfänglich ein anscheinend einheitliches Produkt, dem sich jedoch bei längerer Krystallisationsdauer noch andere derbere Krystallformen beimischten.

Bei genauerer Untersuchung unter dem Mikroskop konnte ich dreierlei Formen beobachten: 1. Quadratische Tafeln, die sich lediglich am Flüssigkeitsrand fanden und nur in geringer Menge vorhanden waren. 2. schmale, schön ausgeprägte stäbchenförmige Prismen. 3. Krystalldrusen von derben Prismen.

Ich unterzog nun die einzelnen Krystallformen einer, bei der verschiedenen Ausbildung derselben relativ leichten mechanischen Trennung. Bei einer Prüfung auf den Schmelzpunkt erwiesen sie sich aber als völlig identisch. Fp. bei langsamen Erhitzen 206°, bei raschem Erhitzen 212°.

Einen weiteren Beweis für diese Tatsache konnte ich durch folgenden Versuch liefern. Ich brachte einen einzelnen, sehr schön ausgebildeten derben Krystall auf den Objektträger und befeuchtete ihn mit einem Tropfen Wasser. Dabei machte ich die sehr interessante Beobachtung, dass sich allmählich um den derben Krystall sehr schöne, schmale, prisma-

tische Stäbchen, also von derselben Gestalt ansammelten, wie ich sie neben den derben Formen schon ursprünglich beobachtet hatte. Durch das Wasser dürfte also teilweise Lösung stattgefunden haben und in dem Masse, als Lösungsmittel verdunstete, obige Form auskrystallisiert sein. Die Ausbildung der unter 1. charakterisierten Formen führe ich auf eine durch intensive Luftkühlung der Flüssigkeitsoberfläche bedingte rasche Krystallisation zurück, durch die das Längenwachstum gehemmt wurde.

Ich versuchte nun einen andern Teil des Rohproduktes aus relativ viel Wasser umzukrystallisieren und erhielt dabei lediglich derbe, völlig einheitliche Krystalle, die bei langsamem Erhitzen wiederum bei 206°, bei raschem Erhitzen bei 212° schmolzen. Als ich diese in wenig Wasser löste, erhielt ich ausschliesslich die andere Form. Letztere liess sich dann wiederum durch Umkrystallisieren aus viel Wasser in die erstere Form überführen. Aus dieser wechselseitigen Umwandlung und den gleichen Schmelzpunkten beider Formen geht hervor, dass der Körper einheitlich ist und die ursprünglich anscheinend verschiedenen Krystallformen lediglich durch die Menge des angewandten Lösungsmittels und die davon abhängige Krystallisationsdauer bedingt waren.

In Alkohol war der Körper sehr schwer löslich; in Äther völlig unlöslich.

Nachdem ich in der vorstehend mitgeteilten Weise den bei der Bromierung des Methylcinchonins erhaltenen Körper als einheitlich nachgewiesen hatte, ging ich daran, ihn zu charakterisieren und zu analysieren.

Seine Löslichkeit in Wasser, sowie die Abscheidung von Bromsilber beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat wies auf die Salznatur desselben hin.

Um auf eventuellen Wassergehalt zu prüfen, erhitzte ich die fein pulverisierte lufttrockene Substanz im Toluolbad auf 100° bis 102° bis zur Gewichtskonstanz. Dabei ging die hellgelbe Farbe des Körpers in eine dunklere über.

2,5085 g Substanz verloren: 0,0695 g Wasser = 2,77% H_2O.

Auch durch längeres Stehenlassen im Exsikkator über Schwefelsäure verlor der Körper sein Krystallwasser, uud selbst nach längerem Aufbewahren der Krystalle an der Luft konnte ich kon-

statieren, dass der Wassergehalt geringer geworden war. Die Krystalle hatten also eine teilweise Verwitterung erlitten.

Das entwässerte Salz zeigte bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 212° und nahm bei längerem Liegen an der Luft wieder Wasser auf, so dass schliesslich der ursprüngliche Wassergehalt wieder vorhanden war. Auch die Farbe ging wieder in das ursprüngliche hellgelb über.

Zur Analyse benützte ich das entwässerte Salz. Die Ergebnisse derselben waren folgende:

0,0974 g Substanz lieferten 0,1356 g CO_2 u. 0,0376 g H_2O.
0,1122 g Substanz lieferten 0,1571 g CO_2 u. 0,0424 g H_2O.
0,2700 g Substanz lieferten 11 ccm N bei 20° u. 719 mm.
0,1836 g Substanz lieferten 7,4 ccm N bei 20° u. 719 mm.
0,1572 g Substanz lieferten 0,1873 g Ag Br.
0,1322 g Substanz lieferten 0,1574 g Ag Br.

Gefunden:

C%	37,95	38,19
H%	4,29	4,2
N%	4,4	4,36
Br%	50,7	50,66

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2HBr$:

C%	38,1
H%	4,13
N%	4,44
Br%	50,79

Auf Grund dieser analytischen Ergebnisse besitzt dieses Salz die Zusammensetzung eines **doppeltbromwasserstoffsauren Salzes des Methylcinchonindibromids.**

Nicht entwässert enthält es **1 Molekül Wasser.**

Gefunden: 2,77% H_2O.
Berechnet: 2,80% H_2O.

Nachdem ich das Salz rein erhalten hatte, ging ich dazu über durch Abspaltung der am Chinolinkern haftenden, weniger fest gebundenen Bromwasserstoffsäure das monobromwasserstoffsaure oder basische Salz zu gewinnen.

A. Einwirkung von Natriumacetat.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung des zweifach bromwasserstoffsauren Salzes mit Natriumacetatlösung in berechneter Menge fiel ein Oel, welches beim Kühlen und gleichzeitigem Reiben mit dem Glasstabe zu einem weissen Pulver erstarrte.

Bei Anwendung überschüssiger Natriumacetatlösung und zwar in der Kälte, zeigte sich genau dieselbe Erscheinung.

Auf Grund einer vergleichenden Schmelzpunktsbestimmung konnte ich beide Körper als identisch erklären.

Der Schmelzpunkt lag bei 182°. Der Körper war in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol sehr schwer löslich, in Aceton und Äther unlöslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus relativ viel Wasser erhielt ich gelblich-weisse Säulen vom konstanten Schmelzpunkt 189°.

Die der Analyse dieses Körpers vorausgegangene Prüfung desselben auf eventuellen Wassergehalt in der schon angegebenen Weise verlief negativ.

Erstere ergab folgende Resultate:

0,1230 g Substanz lieferten 0,1966 g CO_2 u. 0,0498 g H_2O.
0,1680 g Substanz lieferten 0,2688 g CO_2 u. 0,0706 g H_2O.
0,1320 g Substanz lieferten 6,4 ccm N bei $20^1/_2{}^0$ u. 718 mm.
0,1036 g Substanz lieferten 0,1061 g Ag Br.

Gefunden:

C%	43,59	43,64
H%	4,5	4,67
N%	5,22	
Br%	43,6	

B. Einwirkung von Pyridin.

Günstig gestaltete sich ebenfalls das Resultat bei Anwendung von Pyridin, das auch von R. Bartz[1]) und L. Reiss[2]) mit Erfolg zu dem gleichen Zwecke benützt worden war. Tropfenweise, unter Reiben mit dem Glasstabe zugesetzt, fällte es ein weisses, krystallinisches Pulver, das beim Kochen mit blasser

[1]) R. Bartz, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1909).
[2]) L. Reiss, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1911).

Rosafarbe in Lösung ging und beim Erkalten in kleinen, glasglänzenden Prismen auskrystallisierte.

Wurde Pyridin in grossem Ueberschusse angewandt, so krystallisierte aus der durch Erhitzen erhaltenen Lösung nichts wieder aus.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt ich bezl. Schmelzpunkt, Aussehen und Löslichkeit denselben Körper wie bei Versuch A.

Analyse:

0,1721 g Substanz lieferten 0,2755 g CO_2 u. 0,0725 g H_2O.
0,1432 g Substanz lieferten 0,2286 g CO_2 u. 0,0594 g H_2O.
0,1114 g Substanz lieferten 5,2 ccm N bei 21° u. 719 mm.
0,1832 g Substanz lieferten 0,1886 Ag Br.

Gefunden:

C%	43,66	43,54
H%	4,68	4,61
N%	5,02	
Br%	43,81	

Da ausser den physikalischen Eigenschaften auch der analytische Befund mit dem bei Versuch A erhaltenen Körper in Uebereinstimmung war, so konnte ich die auf beide Weisen erhaltenen Körper als identisch ansehen.

Die analytischen Zahlen deuteten auf das **basische Salz des Methylcinchonindibromids.**

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . HBr$:

C%	43,72
H%	4,56
N%	5,1
Br%	43,72

Für die Salznatur dieses Körpers sprach seine, wenn auch schwere Löslichkeit in Wasser und die Ausscheidung von Bromsilber aus der wässrigen oder salpetersauren Lösung bei Zusatz von Silbernitrat.

Ferner gelang es das Salz in das zweifach bromwasserstoffsaure Salz zurückzuverwandeln; denn wenn man es aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisierte, schieden sich schöne, prismatische Krystalle vom Aus-

sehen des zweifach bromwasserstoffsauren Salzes aus. Ferner stimmte der Schmelzpunkt vollständig überein und endlich konnte das mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Salz in der oben mitgeteilten Weise wiederum indas basische Salz übergeführt werden.

Letzteres erhielt ich ferner, wie im analogen Falle Bartz[1]) und Reiss[2]) durch oft wiederholtes Umkrystallisieren des neutralen Salzes aus Wasser. Die hellgelben Krystalle verloren dabei ihren Gelbstich und schliesslich zeigte das resultierende Produkt den Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften des basischen Salzes. Es tritt also beim Erhitzen mit Wasser **Dissociation des neutralen Salzes** ein, bei der sich einerseits basisches Salz, andrerseits freie Bromwasserstoffsäure bildet.

Dieses Verhalten trägt der Tatsache Rechnung, dass eine wässrige Lösung des neutralen Salzes schwach sauer reagiert und dass sich die Menge des gebildeten basischen Salzes mit der Menge des angewandten Wassers vermehrt. Durch jedesmalige Entfernung der Mutterlauge und Umkrystallisieren des Rückstandes aus neuen Mengen Wasser konnte das neutrale Salz zuletzt vollständig in das basische übergeführt werden.

Versuche,
die den beiden Salzen entsprechende Base zu erhalten.

5 g neutrales Salz (F. P. 212°) wurden unter Erhitzen in einer zur Lösung ausreichenden Menge bromwasserstoffhaltigen Wassers gelöst. Da sich in Folge der Schwerlöslichkeit des Salzes ein Teil desselben leicht wieder ausscheidet, so wurde die Lösung — unter stetem Schütteln — noch warm zu einer gutgekühlten überschüssigen Sodalösung gegeben. Schon von Beginn des Zusetzens an fiel ein weisser, käsiger Niederschlag. Bei Entnahme einer Probe des letzteren und Prüfung auf seine Löslichkeit in Äther zeigte sich, dass er sich darin leicht löst. Diese Tatsache, sowie die Unlöslichkeit des Niederschlages in Wasser weist darauf hin, dass derselbe eine Base ist.

Nach mehrstündigem Stehenlassen hatte sich der grösste Teil des Niederschlages gelöst, ein geringer Teil dagegen in einen festen, krystallinischen Körper verwandelt, welcher nach einigem

[1]) Bartz, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1909).
[2]) Reiss, Dissertation (München, Techn. Hochschule 1911).

Schütteln ebenfalls in Lösung ging. Beim Stehen der Lösung in einer Eis-Kochsalzmischung hatten sich feine Nadeln von filzartigem Aussehen abgeschieden.

Genau die gleichen Resultate ergaben sich, als ich vom basischen Salz ausging.

Bei der Zersetzung der beiden Salze mit Natronlauge statt mit Sodalösung erfolgte unter Gelbfärbung die Ausscheidung eines teigigen Produktes.

Einen Teil desselben unterzog ich sofort einer Prüfung auf Löslichkeit in Äther und beobachtete dabei, dass dasselbe glatt löslich war. Den restierenden grösseren Teil liess ich im ursprünglich gefällten Zustande längere Zeit stehen. Der Körper war nun fest und zeigte deutlich krystallinische Struktur. Gleichzeitig war er **ätherunlöslich** geworden, **löste sich dagegen glatt in Wasser.**

Es war somit wie in den vorigen Fällen ausser der physikalischen Veränderung auch eine chemische, d. i. **Bildung eines neuen Körpers** eingetreten.

Auf Grund dieser Versuche steht es fest, dass die Zersetzung der Salze durch **Alkalien** zunächst zu einer **ätherlöslichen, aber wasserunlöslichen Base** führt. Ich ging daher daran, die Abscheidung und Isolierung derselben im Grossen vorzunehmen.

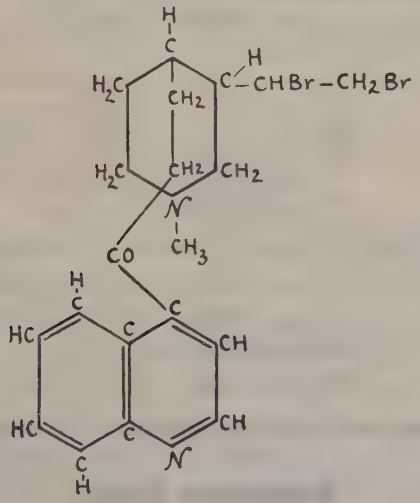
Eine Lösung von 50 g neutralem Salz wurde zu diesem Zwecke in überschüssige mit Äther überschichtete Sodalösung unter sonstgleichen Bedingungen wie früher einfliessen gelassen. Die Base wurde dabei rasch vom Äther aufgenommen. Die beiden Schichten wurden nun ohne Zeitverlust in einer Scheidebürette getrennt und die ätherische Lösung darauf mehrmals mit Wasser gewaschen.

Zuerst versuchte ich die Base als solche abzuscheiden und zwar durch rasches Verdunstenlassen eines Teiles des Äthers auf einem grossen Uhrglase. Da ich dabei einen schmierigen Rückstand erhielt, löste ich denselben nochmals in Äther und liess abermals verdunsten. Nunmehr verblieb ein Rückstand, der krystallinisch war. Gleichzeitig hatte derselbe aber auch seine Löslichkeit in Äther verloren und war wasserlöslich geworden Es war somit hier das Gleiche eingetreten wie früher.

Ausgehend von der ätherischen Lösung der Base versuchte ich nun einige Salze derselben herzustellen.

Bromwasserstoffsaures Salz.

Auf Zusatz von **Bromwasserstoffsäure** zur ätherischen Lösung erhielt ich schöne, prismatische Kriställchen. Da dieselben den Schmelzpunkt (212°) des ursprünglichen **doppeltbromwasserstoffsauren Salzes** zeigten, war bewiesen, dass eine Rückverwandlung in dasselbe stattgefunden hatte. Die ätherische Lösung enthielt mithin die dem neutralen und basischen Salz entsprechende **Base** von folgender Zusammensetzung:



Pikrat.

Das **pikrinsaure Salz** erhielt ich durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit einer ebenfalls ätherischen Lösung von **Pikrinsäure** als flockigen, zitronengelben Niederschlag, der allmählich krystallinische Beschaffenheit annahm. Auf dem Tonteller abgepresst und aus Essigester umkrystallisiert, stellte das Pikrat hellgelbe, prismatische Tafeln dar. Gelegentlich der Bestimmung des Schmelzpunktes machte ich folgende Wahrnehmungen:

Von 125° an beginnende Sinterung; von 135° an deutliche Sinterung; bei **145°** Schmelzen zu einer hellbraunen Flüssigkeit;

von 145° ab langsames Aufsteigen unter Bläschenbildung und Dunklerwerden. Auch aus Alkohol erhielt ich ein Krystallisationsprodukt von denselben Eigenschaften. In Aceton war das Pikrat äusserst leicht löslich und eine Krystallisation nicht zu erzielen. In Wasser war es fast unlöslich.

Die Prüfung in der schon früher angegebenen Weise auf eventuellen Wassergehalt verlief im negativen Sinne.

Analyse:

0,1120 g Substanz lieferten 0,1696 g CO_2 u. 0,0312 g H_2O.
0,1018 g Substanz lieferten 0,1546 g CO_2 u. 0,0290 g H_2O.
0,0938 g Substanz lieferten 10,4 ccm N bei 10° u. 718 mm.
0,0980 g Substanz lieferten 0,0394 g Ag Br.

Gefunden:

C%	41,3	41,42
H%	3,1	3,17
N%	12,00	
Br%	17,11	

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$:

C%	41,47
H%	3,24
N%	12,1
Br%	17,28

Das **Pikrat** hatte also die erwartete Zusammensetzung.

Salzsaures Salz.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes der Base versetzte ich die ätherische Lösung mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure. Dabei entstanden zwei Schichten: eine gelbliche Salzsäureschicht und aufschwimmend, die ätherische. Nach Zugabe einer bestimmten Wassermenge und einigem Schütteln schied sich aus der unteren Schicht plötzlich ein fester, krystallinischer Körper ab. Derselbe war in Wasser verhältnismässig leicht löslich und gab nach einmaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure schöne, gelblichgefärbte prismatische Krystalle von den Schmelzpunkten 208° (langsam erhitzt) und 214° (rasch erhitzt). Nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert zeigte die Substanz bei einer vergleichenden Schmelzpunktsbe-

stimmung keinerlei Abweichung. Auch aus Alkohol, in dem der Körper schwerer löslich war wie in Wasser, liessen sich schöne Krystalle erhalten.

Die Löslichkeit des Körpers in Wasser, sowie die Abscheidung von Halogensilber beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat deutete auf die Salznatur desselben hin.

Um den Wassergehalt des Salzes zu bestimmen, erhitzte ich dasselbe im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz. Die dabei erreichte Maximaltemperatur war auffallenderweise nur **98**°.

1,2042 g Salz verloren bei dieser Temperatur:
0,0672 g Wasser = 5,5 % H_2O.

Da es infolge dieser niederen Temperatur und auf Grund des erhaltenen Wasserwertes nicht ausgeschlossen war, dass dem Salz vielleicht noch Spuren von Wasser anhafteten, unterwarf ich dasselbe noch einer längeren Erhitzung auf 105°, und zwar diesmal unter Anwendung eines Luftbades.

1,2042 g Substanz hatten dabei jetzt einen grösseren Wasserverlust und zwar: 0,0738 g Wasser = 6,13 % H_2O.

Dabei ging die hellgelbliche Farbe des Salzes in ein dunkleres Gelb über. Bei längerem Liegen an der Luft nahm das entwässerte Salz allmählich wieder Wasser auf. Auch die Farbe ging wieder in das ursprüngliche Hellgelb über.

Für die Analyse benützte ich das entwässerte Salz.
0,1024 g Substanz lieferten 0,1662 g CO_2 u. 0,0434 g H_2O.
0,1136 g Substanz lieferten 0,1846 g CO_2 u. 0,0486 g H_2O.
0,1428 g Substanz lieferten 6,8 ccm N bei 20° u. 719 mm.
0,1016 g Substanz lieferten 0,1240 g (AgCl + AgBr).

Gefunden:

C %	44,24	44,32
H %	4,71	4,75
N %	5,15	
(Cl + Br) %	42,53	

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2HCl$:

C %	44,36
H %	4,8
N %	5,2
(Cl + Br) %	42,7

Auf Grund dieser Ergebnisse besitzt das Salz die Zusammensetzung des neutralen **doppeltchlorwasserstoffsauren Salzes des Methylcinchonindibromids.**

Nicht entwässert enthält es **2 Moleküle Wasser.**

Gefunden: 6,13 % H_2O.

Berechnet: 6,24 % H_2O.

Platindoppelsalz.

Von Chlorhydraten organischer Basen sind vielfach Doppelsalze mit Platinchlorid bekannt. Man stellt sie gewöhnlich dar durch Zugabe von **Platinchlorid** zur wässrigen oder alkoholischen mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorhydrats der Base. Die Platinsalze fallen dabei zum grossen Teil krystallinisch aus, oder sie gehen sehr rasch in diesen Zustand über. Die Farbe der Salze ist gewöhnlich gelb. Dieselben sind in Wasser oft unlöslich oder doch schwer löslich, und die Zusammensetzung ist meistens so, dass auf **ein Molekül** $PtCl_4$ **zwei Moleküle** eines einfach salzsauren Salzes kommen.

Das **Platindoppelsalz** fiel beim Versetzen der wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Lösung des neutralen salzsauren Salzes der Base als eidottergelbes Pulver aus, das in Wasser sowie den üblichen organischen Lösungsmitteln soviel wie unlöslich war. In Alkohol jedoch zeigte es sich in geringem Grade löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus alkoholischer Salzsäure unter Zusatz von einem Tropfen Platinchlorid bildete es orangerotgefärbte, sternförmig verwachsene, prismatische Kryställchen. Aus der Mutterlauge, die über Schwefelsäure und Ätzkali stehen gelassen wurde, schieden sich wiederholt weitere kleine Mengen des Platinsalzes ab. Bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt färbten sich die Krystalle ab 210° zuerst staubgrau, dann braun, schliesslich braunschwarz, worauf bei ungefähr 250° ein Schmelzen eintrat.

Analyse:

1. 0,2592 g Substanz lieferten 0,0574 g Pt.
2. 0,1620 g Substanz lieferten 0,0360 g Pt.

Gefunden:

1. Pt % 22,14.
2. Pt % 22,20.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2\,HCl . PtCl_4$:

Pt % 22,21.

Basisch-salzsaures Salz.

Ausgehend vom neutralen salzsauren Salz versuchte ich nun analog dem monobromwasserstoffsauren Salz auch das monosalzsaure oder basische Salz zu gewinnen, und zwar unter Anwendung von **Natriumacetat** in geringem Überschuss. Beim Versetzen der wässrigen Lösung von 3 g Salz mit genanntem Reagens trat zunächst keine sichtbare Veränderung ein. Beim Reiben mit dem Glasstabe und Abkühlen schied sich jedoch ein weisses Pulver ab. Die Ausbeute war gut. Der so erhaltene Körper war gegenüber dem monobromwasserstoffsauren Salz in Wasser und Alkohol relativ leicht löslich, in Aceton und Äther unlöslich. Aus Wasser umkrystallisiert schied er sich in schönen, stäbchenförmigen Prismen ab. Auch bei der Krystallisation aus Alkohol konnten diese Formen erhalten werden. In beiden Fällen war der Schmelzpunkt gleich und lag konstant bei 194°.

Eine Prüfung auf Wassergehalt, im Toluolbad, gab ein negatives Resultat.

0,1260 g Substanz lieferten 0,2194 g CO_2 u. 0,0548 g H_2O.
0,1130 g Substanz lieferten 0,1968 g CO_2 u. 0,0498 g H_2O.
0,1230 g Substanz lieferten 6,2 ccm N bei 20° u. 718 mm.
0,0980 g Substanz lieferten 0,1087 g (Ag Cl + Ag Br).

Gefunden:

C %	47,49	47,5
H %	4,83	4,9
N %	5,44	
(Cl + Br) %	38,64	

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . HCl$:

C %	47,57
H %	4,95
N %	5,55
(Cl + Br) %	38,75

Die Analyse passte also auf das **basische salzsaure Salz des Methylcinchonindibromids.**

Für die Salznatur des Körpers sprach wiederum seine Löslichkeit in Wasser und die Ausscheidung von Halogensilber aus der wässrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung bei Zusatz von Silbernitrat.

Ferner gelang es das Salz in das zweifach chlorwasserstoffsaure Salz zurückzuverwandeln; denn wenn man es aus verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkrystallisierte, schieden sich Krystalle mit den typischen Eigenschaften des neutralen Salzes aus.

Das basische salzsaure Salz erhielt ich ferner, analog dem monobromwasserstoffsauren Salz, durch wiederholtes Umkrystallisieren des neutralen Salzes aus Wasser. Die ursprünglich gelblich gefärbten Krystalle gingen dabei in hellere über und zeigten schliesslich den konstanten Schmelzpunkt von 194°. Es findet also auch hier beim Erhitzen mit Wasser eine Dissociation des neutralen Salzes in freie Chlorwasserstoffsäure und basisches Salz statt. Für diese Annahme sprach auch die schwach saure Reaktion einer wässrigen Lösung des neutralen Salzes.

Die Zersetzung der beiden Salze durch Sodalösung bezw. Natronlauge führte wie bei den bromwasserstoffsauren Salzen zu der früher schon erwähnten und charakterisierten ätherlöslichen **Base** (Vergleiche Seite 21).

Untersuchung der ätherischen Lösung der Base.

Wie ich bereits früher erwähnt habe, ergaben im Kleinen angestellte Versuche, die Base als solche aus der ätherischen Lösung durch rasches Verdunstenlassen des Lösungsmittels abzuscheiden, einen verschmierten Rückstand, der einerseits in das bromwasserstoff- und chlorwasserstoffsaure Salz zurückverwandelt werden konnte, also noch Base war, andrerseits, sowohl nach längerem Stehen, als nach öfterer Wiederaufnahme mit Äther und Verdunstenlassen des letzteren sich schliesslich in einen festen, nunmehr **ätherunlöslichen** und **wasserlöslichen** Körper verwandelt hatte. Dieser letzteren Eigenschaft zufolge musste die Base beim Übergang aus dem verschmierten in den festen Zustand ausser dieser physikalischen noch eine chemische Veränderung erfahren haben.

Da auf Grund dieser Beobachtung die Umwandlung lediglich durch die Zeit bedingt schien, liess ich sie nun direkt in der ursprünglich ätherischen Lösung unter Ausschluss einer Verdunstung vor sich gehen.

Ich fällte zu diesem Zwecke die Base, ausgehend von 30 g neutralem bromwasserstoffsauren Salz, unter den ganz gleichen Umständen wie früher mit überschüssiger Sodalösung, isolierte die ätherische Lösung der Base rasch in einer Scheidebürette und wusch sie einige Male mit Wasser. Die Lösung blieb längere Zeit klar, nach ca. $^1/_2$ Stunde jedoch stellte sich eine leichte Trübung ein, die sich mehr und mehr verstärkte und bei genauerer Untersuchung eine Krystallisation von langen, dünnen, fadenförmigen Nadeln erkennen liess. Nach beiläufig 2 Tagen hatte die Ausscheidung in ganz beträchtlichem Umfange zugenommen und erwies sich als ein dichter Filz.

Die glatte Löslichkeit des Körpers in Wasser zeugte auch hier davon, dass sich die in Lösung befindliche Base nicht als solche abgeschieden hatte, sondern in einen Körper von salzartiger Natur übergegangen und damit ätherunlöslich geworden war. Die Base ist somit im freien Zustande sehr labil und ihre Umwandlung keineswegs durch die Verdunstung des Äthers bedingt.

Der bei diesem interessanten, demonstrativ äusserst wertvollen Versuche erhaltene Körper war in Wasser leicht löslich und bildete damit übersättigte Lösungen. Das hieraus gewonnene Krystallisationsprodukt bildete schöne, fadenförmige Nadeln, welche bei der Bestimmung des Schmelzpunktes folgendes Verhalten zeigten:

Bei 48° beginnendes Schmelzen;
bei 105° Aufschäumen und darauffolgendes Erstarren;
bei 217° nochmaliges Schmelzen unter Rotbraunfärbung;
bei weiterem Erhitzen Braunschwarzfärbung;
ab 240° langsames Aufsteigen.

Auch nach nochmaligem Umkrystallisieren blieben die Schmelzpunktserscheinungen dieselben. In Alkohol war der Körper gleichfalls leicht löslich.

Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Natronlauge trat deutliche Gelbfärbung ein, vermutlich infolge einer durch das Vorhandensein der Gruppe: — **CH_2** — **CO** — bedingten Enolisierung.

Um den Wassergehalt der lufttrockenen Substanz zu bestimmen, erhitzte ich dieselbe im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz auf ca. 102°. Dabei hatte ich infolge eines stattgefundenen Schmelzprozesses eine spröde, zusammengebackene Masse erhalten,

die zu Analysenzwecken wiederum pulverisiert werden mußte. Auch hatte die ursprünglich rein weisse Substanz einen Stich ins Gelbbraune angenommen.

I. 0,6810 g Substanz verloren:
0.0910 g Wasser = 13,36 % H_2O.
II. 0,2322 g Substanz verloren:
0.0310 g Wasser = 13,35 % H_2O.

Für die Analyse benützte ich das entwässerte Salz, welches den Schmelzpunkt 215° zeigte.

Die Ergebnisse derselben waren folgende:
0,1632 g Substanz lieferten 0,3059 g CO_2 u. 0,0769 g H_2O.
0,1423 g Substanz lieferten 0,2671 g CO_2 u. 0,0678 g H_2O.
0,1560 g Substanz lieferten 8,8 ccm N bei 20° und 718 mm.
0,1682 g Substanz lieferten 0,1360 g Ag Br.
0,1260 g Substanz lieferten 0,1016 g Ag Br.

Gefunden:

C %	51,12	51,2
H %	5,24	5,29
N %	6,09	
Br %	34,4	34,31

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2$:

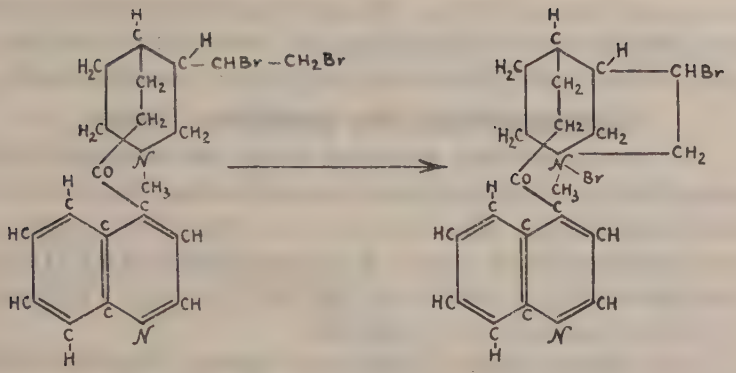
C %	51,28
H %	5,13
N %	6,00
Br %	34,32

Nicht entwässert enthält das Salz **4 Moleküle Wasser.**

Gefunden:
I. 13,36 % H_2O.
II. 13,35 % H_2O.

Berechnet:
13,33 % H_2O.

Wie aus diesen analystischen Ergebnissen ersichtlich ist, decken sich dieselben vollständig mit den Werten für die Base, die den beiden bromwasserstoffsauren Salzen zu Grunde liegt. Da der Körper jedoch die Eigenschaften eines Salzes hat, führte dies zu der Folgerung, seine Bildung aus der Base auf eine **„innere Alkylierung“** im Sinne des folgenden Schemas zurückzuführen:

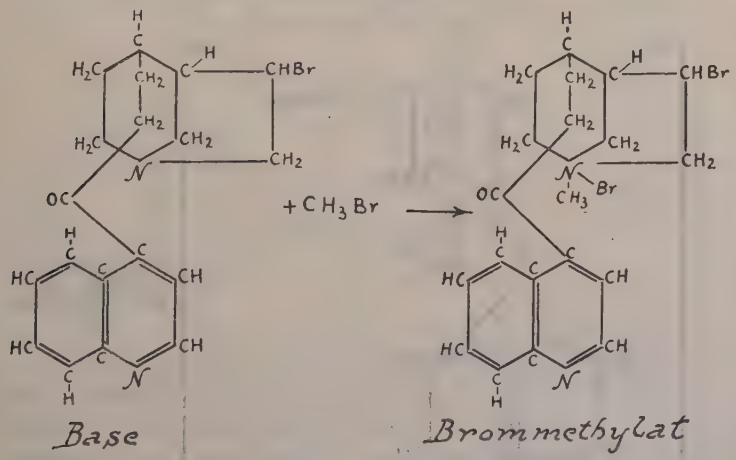


Dieser Annahme entsprechend, verhielt sich der Körper wie ein **quartäres Ammoniumsalz**.

Beim Behandeln mit Alkalien fand ausser der schon erwähnten Enolisierung keine Einwirkung statt.

Versuche, Jodmethyl anzulagern, verliefen vollständig ergebnislos.

Schliesslich konnte der Körper identifiziert werden mit dem **Brommethylat,** welches Vrany im Sinne des folgenden Schemas erhalten hat:



Das quartäre Salz mit seinen typischen physikalischen und chemischen Eigenschaften erhielt ich ferner, wenn ich das neutrale Salz mit überschüssiger Natriumacetatlösung zer-

setzte und dann kochte. Der ursprünglich entstehende, schon früher charakterisierte Niederschlag von basischem Salz geht dann in Lösung und nach dem Erkalten krystallisiert das **quartäre Salz** aus.

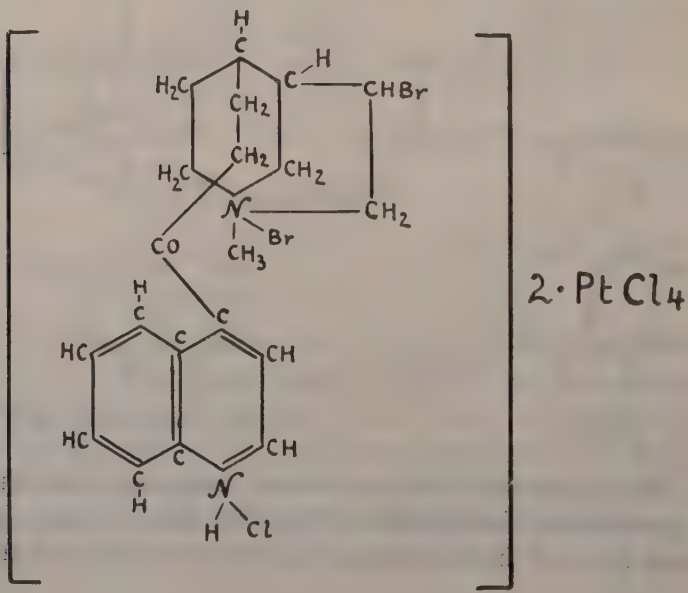
Platindoppelsalz des quartären Salzes.

Für die Darstellung desselben wurde die wässrige farblose Lösung des quartären Bromids mit Salzsäure versetzt, wobei Gelbfärbung eintrat. Nach Zugabe von Platinchloridlösung fiel ein gelbrotes Pulver, das in Wasser sowie organischen Lösungsmitteln soviel wie unlöslich, in verdünnter Salzsäure dagegen löslich war.

Aus letzterer unter Zusatz von einem Tropfen Platinchlorid umkrystallisiert, wurde es in schönen, orangerotgefärbten, prismatischen Krystallen erhalten.

Aus der Mutterlauge, die über Schwefelsäure stehen gelassen wurde, konnten wiederholt weitere Mengen des Platinsalzes gewonnen werden. Der Zersetzungspunkt der Krystalle lag übereinstimmend bei ca. 247°.

Da die Chloroplatinate meistens derart zusammengesetzt sind, dass auf **ein Molekül** $PtCl_4$ **zwei Moleküle** eines einfach salzsauren Salzes kommen, nahm ich vorläufig an, dass dem Körper folgende Konstitution zu Grunde liegt:



Mit dieser Formel stehen jedoch die Ergebnisse der nunmehr folgenden Analyse des Körpers in offenbarem Widerspruch.

0,0408 g Substanz lieferten 0,0100 g Pt.
0,0510 g Substanz lieferten 0,0124 g Pt.
0,1316 g Substanz lieferten 0,1376 g (Ag Cl + Ag Br).

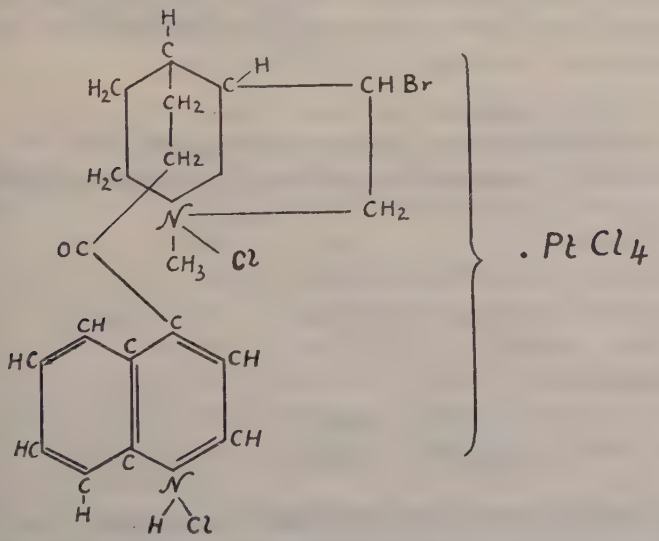
Gefunden:

Pt %	24,5	24,51
(Cl + Br) %	36,43	

Berechnet für obige Formel:

Pt %	14,49
(Cl + Br) %	39,6

Die erhaltenen Werte passten jedoch sehr gut auf einen Körper folgender Konstitution:



Den Beweis für die Richtigkeit vorstehender Formel erbrachte ich durch folgenden Versuch.

Ausgehend vom quartären Bromid setzte ich dasselbe mit Clorsilber um. Dabei schied sich gelbes Bromsilber ab. Nach dem Abfiltrieren des letzteren und Eindampfen des Filtrates bis auf einen geringen Teil schied sich beim Erkalten das **Chlorid**

in prismatischen Krystallen aus. Dieselben schmolzen unter vorhergehender Sinterung bei 85° zu einer hellbraun gefärbten Flüssigkeit. Bei 120° trat Aufschäumen ein. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin der Körper leicht löslich war, wurden Krystalle vom ursprünglichen Aussehen und den gleichen Schmelzpunktserscheinungen erhalten. In Alkohol war das Produkt gleichfalls leicht löslich.

Die wässrige Lösung des Chlorids fällte ich nach dem Ansäuern mit Salzsäure wiederum mit Platinchloridlösung. Dabei fiel gleichfalls ein gelbrotes Pulver, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde.

Die Richtigkeit der letzt' aufgestellten Formel vorausgesetzt, musste dieses auf mittelbarem Wege erhaltene Platinsalz mit dem direkt aus dem Bromid hergestellten identisch sein. Dies wurde auch in vollem Umfange durch die Krystallform, eine vergleichende Schmelzpunktsbestimmung und endlich durch die folgende Analyse bestätigt.

0,1038 g Substanz lieferten 0,0254 g Pt.
0,0830 g Substanz lieferten 0,0202 g Pt.
0,1218 g Substanz lieferten 0,1276 g (Ag Cl + Ag Br).

Gefunden:

Pt %	24,47	24,34
(Cl + Br) %	36,50	

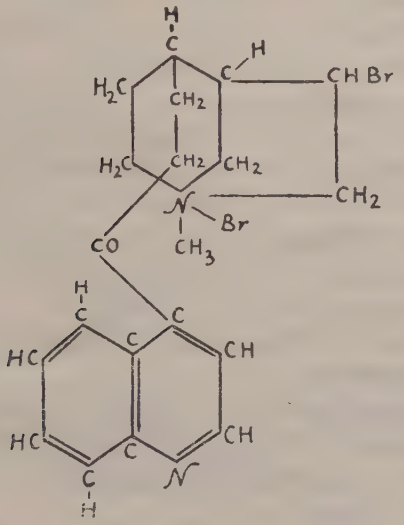
Berechnet:

Pt %	24,47
(Cl + Br) %	36,76

Ich machte dann auch noch einen Versuch die dem quartären Salze entsprechende **Ammoniumbase zu isolieren** und schüttelte zu diesem Zwecke eine wässrige Lösung des quartären Salzes mit frisch gefälltem, feuchtem **Silberoxyd.** Eine dabei auftretende Abscheidung von metallischem Silber in Form eines allmählich sehr dicht werdenden Spiegels zeigte jedoch an, daß der Prozeß nicht in einfacher Weise verläuft. Infolgedessen habe ich den Versuch nicht weiter verfolgt.

Verhalten des quartären Salzes gegen salpetrige Säure.

Die für das quartäre Salz abgeleitete Konstitution:



lässt erwarten, dass bei Einwirkung von **salpetriger Säure,** die **Methylengruppe,** welche dem **Carbonyl benachbart ist,** die Einführung einer **Isonitrosogruppe** gestattet. Zur Ausführung des Versuches wurden 2 g quartäres Salz in 50%-iger Essigsäure gelöst und dazu bei guter Kühlung unter Schütteln etwas mehr als die theoretische Menge **Natriumnitrit,** gelöst in dem 10-fachen Gewicht Wasser, gegeben. Das Ganze liess ich 2 Tage stehen, wobei die Lösung braunrot geworden war. Gleichzeitig hatten sich schöne, derbe, honiggelbe Prismen ausgeschieden, deren Menge sich in weiteren 2 Tagen noch beträchtlich vermehrte.

Das Produkt wurde abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen. Seine Menge betrug 2 g. Es schmolz bei 242° unter Verfärbung in dunkelbraun. Nach dem Schmelzen erfolgte ein Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit.

Beim Umkrystallisieren des Körpers aus Wasser, worin er sich beim Erhitzen mässig leicht zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit löste, erhielt ich schöne gelbstichige, zarte, prismatische Stäbchen vom früheren Schmelzpunkt. In gleichem Masse wie in

Wasser war der Körper in Alkohol löslich und zwar gleichfalls mit gelblicher Farbe. Das aus der alkoholischen Lösung krystallisierende Produkt entsprach in seinen Eigenschaften völlig demjenigen aus Wasser.

Um über die Natur des Körpers Aufschluss zu erhalten, prüfte ich zunächst, ob er die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gibt. Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt. Relativ viel Phenol wurde in wenig konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung zu einer konzentrierten Lösung der Substanz gegeben. Dabei wurde die Flüssigkeit intensiv dunkelbraun und beim Verdünnen mit Wasser rosa. Wurde dann mit Natronlauge übersättigt, so schlug die Farbe in ein deutliches Blaugrün um. Die Reaktion war also positiv verlaufen.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen der erwarteten **Isonitrosoverbindung**.

0,0988 g Substanz lieferten 0,1746 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
0,0924 g Substanz lieferten 7 ccm N bei 19° und 723 1/2 mm.
0,0824 g Substanz lieferten 0,0622 g Ag Br.

Gefunden:

C%	48,2
H%	4,7
N%	8,28
Br%	32,12

Berechnet für $C_{20} H_{23} N_3 O_2 Br_2$:

C%	48,29
H%	4,63
N%	8,45
Br%	32,2

Durch die Bildung einer Isonitrosoverbindung ist das Vorhandensein der im quartären Salz angenommenen Atomgruppe: — **CH_2** — **CO** — bewiesen. Dementsprechend ist das quartäre Salz auch zur Hydrazonbildung befähigt. Versetzt man nämlich die essigsaure Lösung des quartären Salzes mit überschüssigem Phenylhydrazin, so tritt sofort die für die Hydrazone der Toxinbasen charakteristische Färbung in Orangerot auf,[1]) die sich beim Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade noch verstärkte.

[1]) W. v. Miller und Gg. Rohde, Ber. 28, Seite 1058.

Untersuchung der Bromierungsmutterlauge.

Die im Geruch entfernt an Samoswein erinnernde gelbbraun gefärbte Mutterlauge vom neutralen bromwasserstoffsauren Rohsalz liess ich zunächst noch ca. 8 Tage abwechselnd an der Luft und in einer Kältemischung stehen, um eventuell eine weitere krystallinische Abscheidung herbeizuführen. Nachdem dies jedoch nicht gelang, engte ich die Flüssigkeit im Exsikkator über Ätzkali unter Anwendung der Luftpumpe auf ungefähr $^3/_4$ ihres ursprünglichen Volumens an. Dabei wurde jedoch die Flüssigkeit lediglich etwas tiefer gelbbraun und dicker.

Nun überliess ich das Produkt an der Luft sich selbst. Bei dieser freiwilligen Konzentration liess sich nach einigen Monaten das Einsetzen einer Krystallisation beobachten, die allmählich fortschritt und schöne, derbe prismatische Krystalle lieferte. Auffallenderweise gingen dieselben jedoch bei noch längerem Stehen zu einem nicht unbeträchtlichen Teil wieder in Lösung.

Da ich feststellen konnte, dass die Krystalle in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind und auch geringe Temperaturunterschiede die Löslichkeit stark beeinflussen, so ist offenbar das obenerwähnte eigentümliche Verhalten auf einen Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel zurückzuführen. Damit steht in Uebereinstimmung, dass beim Abkühlen und Einbringen der Krystallisationsflüssigkeit in einen Exsikkator über Schwefelsäure und Ätzkali die Menge an auskrystallisiertem Produkt rasch wieder zunahm. Schliesslich war ein derber Krystallkuchen entstanden mit einer dicken, braunen Flüssigkeit darüber. Infolge der hohen Konzentration der darin enthaltenen Bromwasserstoffsäure rauchte dieselbe an der Luft. Das feste Produkt wurde mit Hilfe eines Büchnerschen Trichters unter Absaugen von der Mutterlauge möglichst scharf getrennt, dann auf einen Tonteller gebracht und schliesslich zwischen Filtrierpapier gut abgepresst. Die Ausbeute betrug 90g. Aus der Restmutterlauge konnte ich weitere 5 g festen Körper erhalten. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt betrug also 95 g. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 128°.

Die nunmehr restierende sehr geringe Menge Mutterlauge war von zähflüssiger, öliger Konsistenz.

Bei ungenügendem Trocknen des Körpers auf dem Tonteller und Liegenlassen an der Luft neigte derselbe infolge noch

anhaftender Bromwasserstoffsäure und der dadurch bedingten Wasseranziehung zur Knollenbildung. Auch zeigte sich ein solches Produkt hie und da von bromfarbenen Partikelchen durchsetzt.

Beim Verweilen des lufttrockenen Rohproduktes im Exsikkator färbte sich dasselbe intensiver gelb, ausserdem stieg der Schmelzpunkt allmählich bis auf 188°.

An feuchter Luft nahm der Körper langsam wieder Wasser auf, wobei er gleichzeitig eine lichtere Farbe annahm.

Das Produkt löste sich äusserst leicht in Wasser mit gelber Farbe. Eine Krystallisation auf diesem Wege war nicht zu erzielen. In Äther war es völlig unlöslich, in Alkohol dagegen mässig leicht löslich. Ein Krystallisationsversuch mit letzterem Lösungsmittel erwies sich als vorteilhaft, indem dabei in sehr guter Ausbeute schöne, prismatische, hellgelbe Krystalle resultierten. Der Schmelzpunkt derselben lag konstant bei 188°.

Diese vom 1. Bromierungsprodukt stark abweichenden Eigenschaften kennzeichneten die Substanz als einen neuen Körper.

Die Prüfung des aus Alkohol umkrystallisierten Körpers auf eventuellen Gewichtsverlust im Exsikkator bezw. beim Erhitzen im Toluolbad (Temperatur: 102°) ergab ein negatives Resultat.

Ergebnisse der Analyse:

0,0966 g Substanz lieferten 0,1352 g CO_2 u. 0,0368 g H_2O.
0,1142 g Substanz lieferten 0,1590 g CO_2 u. 0,0430 g H_2O.
0,1064 g Substanz lieferten 0,1482 g CO_2 u. 0,0383 g H_2O.
0,1312 g Substanz lieferten 5,2 ccm N bei 19° u. 717 mm.
0,1772 g Substanz lieferten 0,2107 g Ag Br.

Gefunden:

C%	38,2	37,9	38,00
H%	4,2	4,18	4,00
N%	4,29		
Br%	50,6		

Diese Zahlen entsprechen den Werten, die bei der Analyse des 1. Bromierungsproduktes gefunden wurden und zeigen also an, dass das 2. Bromierungsprodukt mit dem 1. isomer ist.

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2\,HBr$:

C%	38,1
H%	4,12
N%	4,44
Br%	50,79

Für die Salznatur dieses 2. Körpers sprach wiederum seine Löslichkeit in Wasser und die Ausscheidnng von Bromsilber aus der wässrigen salpetersauren Lösung bei Zusatz von Silbernitrat.

Das aus Alkohol umkrystallisierte doppeltbromwasserstoffsaure Salz konnte in das ursprüngliche Salz vom Schmelzpunkt 128° zurückverwandelt werden. Zu diesem Zwecke wurde ersteres in möglichst wenig Wasser gelöst und im Exsikkator bis zur Ölkonsistenz eingedunstet. Nun wurde ein Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt und mit dem Glasstabe gerieben.

Die Umwandlung erfolgte rascher bei gleichzeitiger Zugabe von Impfsubstanz. In beiden Fällen war der Zusatz von Bromwasserstoffsäure erforderlich und ist wohl darauf zurückzuführen, dass beim Eindunsten der wässrigen Lösung Bromwasserstoffsäure abdissoziiert.

Zu ganz gleichen Ergebnissen gelangte ich bei einer wiederholten Bromierung von Methylcinchonin, wobei wiederum 100 g zur Anwendung kamen und nur insofern von der früheren Behandlungsweise abgewichen wurde, als zum Zwecke einer rascheren Aufarbeitung der Bromierungsmutterlauge letztere einer Destillation im Vacuum bei einer 55° nicht übersteigenden Wasserbadtemperatur unterworfen wurde.

Die hierbei hinterbliebene klare, rotbraune, dickliche Flüssigkeit begann, im Exsikkator über reichlich Ätzkali aufgestelllt, in kürzester Zeit Krystalle abzuscheiden, die sich so rasch vermehrten, dass schon nach ca. 3 Tagen die Flüssigkeit fast völlig zu einem Krystallblock von kandiszuckerartigem Gefüge und ebensolcher Färbung erstarrt war. Die Ausbeute betrug 87 g.

Die Restmutterlauge lieferte weitere 10 g, so dass die Gesamtausbeute 97 g gegen früher 95 g betrug.

Vom 1. neutralen bromwasserstoffsauren Salze waren bei dieser Bromierung wiederum 80 g erhalten worden. Die Ausbeute an beiden Bromierungsprodukten zusammen betrug also 177 g gegen 205 g theoretisch.

Einwirkung von Natronlauge auf das neutrale Salz vom Schmelzpunkt 188°.

a) 1 g neutrales Salz vom Schmelzpunkt 188° wurden in 5 g Wasser gelöst und diese Lösung auf einmal in überschüssige

Natronlauge eingetragen. Dabei fand unter Gelbfärbung der Flüssigkeit die Ausscheidung eines gelbbraunen Öles statt, das sich rasch zu Boden setzte und schon nach einigen Minuten in einen festen Körper zu verwandeln begann. Dieser erwies sich nach dem Dekantieren leicht löslich in Wasser, hingegen absolut unlöslich in Äther.

b) Eine Salzlösung wie oben wurde wiederum in überschüssige Natronlauge gegeben, hierbei jedoch mit einem Glasstabe gerührt. Das zunächst ausgefallene braune Öl ging hierbei zum grössten Teil rasch wieder in Lösung, der andere Teil wurde fest. Bei längerem Stehen nahm die Menge des festen Körpers zu. Er zeigte sich identisch mit dem bei Versuch a erhaltenen Körper.

c) Zur Lösung von 1 g neutralem bromwasserstoffsaurem Salz in 5 g Wasser wurde in kleinen Portionen und langsam überschüssige Natronlauge gegeben. Hierbei konnte keine Ölabscheidung bemerkt werden. Beim Reiben der Lösung mit dem Glasstabe und Kühlen trat wiederum Abscheidung des früher erhaltenen festen Körpers ein.

d) Eine Salzlösung von obiger Zusammensetzung wurde mit Äther überschichtet und unter sofortigem Schütteln rasch in überschüssige Natronlauge gegeben. Die sich nach Beendigung des Schüttelns wieder abscheidende Ätherschicht war zunächst klar. Schon nach ganz kurzer Zeit jedoch begann sie sich zu trüben. Wurde nun wieder geschüttelt, so verschwand die Trübung. Beim Stehen trübte sich die Ätherschicht auf's Neue. Dies liess sich längere Zeit wiederholen. Schliesslich begann sich aus der wässrigen Lösung der schon mehrmals erwähnte feste Körper abzuscheiden, offenbar weil sich die Lösung inzwischen damit gesättigt hatte.

Vorstehende Versuche liessen mich erkennen, dass das mit Natronlauge zunächst ausfallende ätherlösliche Öl eine Base ist. Dieselbe ist jedoch als solche nicht zu isolieren, sondern verwandelt sich in kürzester Zeit in einen wasserlöslichen krystallinischen Körper. Die Eigenschaft dieses Umwandlungsproduktes, **ätherunlöslich,** dagegen **wasserlöslich** zu sein, berechtigte mich zu dem Schlusse, dass dasselbe salzartigen Charakter besitzt.

Obwohl die Base, wie die vorstehenden Versuche erkennen lassen, äusserst labil ist, versuchte ich dennoch einige Salze derselben herzustellen. (Vergleiche auch Seite 28 und 29.)

Bromwasserstoffsaures Salz.

Um dasselbe zu erhalten, versetzte ich die nach Versuch a erhaltene ölige Base nach rascher Dekantation der überstehenden Flüssigkeit mit überschüssiger **Bromwasserstoffsäure.** Ein Waschen des Öles mit Wasser musste ich unterlassen, da sich das Öl dabei sofort in den festen Körper verwandelt. Die bromwasserstoffsaure Lösung wurde im Exsikkator über Ätzkali konzentriert, wobei das **bromwasserstoffsaure Salz** neben wenig Bromnatrium, welches sich hauptsächlich an der Gefässwandung festsetzte, auskrystallisierte. Das Ganze wurde nun mit Alkohol extrahiert und die vom ungelösten Teil abfiltrierte Lösung der Krystallisation überlassen. Dabei schieden sich schöne, gelblich gefärbte Prismen vom Schmelzpunkt 188° aus, die sich auch sonst mit dem ursprünglich neutralen bromwasserstoffsauren Salz identisch erwiesen.

Diese Umwandlung bezeugt somit, dass das aus dem neutralen Salz mittels Natronlauge abgeschiedene Öl die dem Salze zugrunde liegende **Base** ist.

Platindoppelsalz.

Um das Platindoppelsalz zu gewinnen, versetzte ich die wiederum auf demselben Wege erhaltene Base mit konzentrierter Salzsäure, wobei sich in Folge der dem Öle noch anhaftenden Natronlauge Kochsalz abschied. Nach dem Abfiltrieren dampfte ich die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, extrahierte mit Alkohol, filtrierte vom ungelösten Chlornatrium ab und versetzte einen Teil der alkoholischen Lösung mit **Platinchloridlösung**. Der dabei ausgeschiedene orangefarbige, pulverige Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und aus mäßig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einem Tropfen Platinchlorid umkrystallisiert. Die schön rotgefärbten Prismen zersetzten sich bei ca. 245°.

Eine Platinbestimmung ergab folgende Resultate:

1. 0,1860 g Substanz lieferten 0,0412 g Pt.
2. 0,1420 g Substanz lieferten 0,0315 g Pt.

Gefunden:

1. $Pt^0/_0$ 22,15
2. $Pt^0/_0$ 22,18

Berechnet für $C_{20} H_{24} N_2 OBr_2 . 2 HCl . Pt Cl_4$:

$Pt^0/_0$ 22,21

Pikrat.

Zur Darstellung des Pikrates versetzte ich den bei der Darstellung des Chloroplatinates reservierten Teil der alkoholisch-salzsauren Lösung der Base mit einer wässrigen Lösung von **pikrinsaurem Natrium.**

Der dabei ausgefällte zitronengelbe, pulverige Niederschlag schmolz unter geringer vorheriger Sinterung bei 155°. Bei weiterem Erhitzen trat Aufschäumen ein. Er war schwer löslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Essigester und Aceton. Aus letzterem krystallisiert das Pikrat in schönen, reingelb gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Bei langsamem Erhitzen begannen dieselben bei 155° zu schmelzen; bei 170° war die Schmelzung eine vollständige. Ein weiteres Erhitzen hatte ein Aufschäumen zur Folge.

Analyse:

0,1070 g Substanz lieferten 0,1624 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
0,1122 g Substanz lieferten 0,1700 g CO_2 und 0,0314 g H_2O.
0,1060 g Substanz lieferten 11,8 ccm N bei 20° und 718 mm.
0,1110 g Substanz lieferten 0,0448 g Ag Br.

Gefunden:

$C^0/_0$	41,39	41,32
$H^0/_0$	3,14	3,11
$N^0/_0$	12,02	
$Br^0/_0$	17,17	

Berechnet für $C_{20} H_{24} N_2 O Br_2 . 2 C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$:

$C^0/_0$	41,47
$H^0/_0$	3,24
$N^0/_0$	12,1
$Br^0/_0$	17,28

Wie bereits erwähnt, wurde beim Versetzen des neutralen bromwasserstoffsauren Salzes mit Natronlauge mittelbar ein festes, krystallinisches Produkt erhalten, das auf Grund seiner leichten Löslichkeit in Wasser als Salz angesprochen wurde.

Für diese Natur sprach ferner der Umstand, dass beim Versetzen einer wässrigen Lösung desselben mit Silbernitrat Halogensilber abgeschieden wurde.

Zur näheren Untersuchung dieses Salzes wiederholte ich den Versuch a mit mehr Ausgangsmaterial. Unter denselben Erscheinungen wie früher erhielt ich ausgehend von 10 g neutralem Salz $7^1/_2$ g des Körpers.

Aus Wasser umkrystallisiert, bildete derselbe rein weisse, seidenglänzende, büschelförmig verwachsene Nädelchen, die bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt folgendes Verhalten zeigten:

Bei 100° beginnendes Sckmelzen;
bei 115° vollständiges Schmelzen;
bei 125° Aufschäumen und darauffolgendes Erstarren;
bei 196° zweitmaliges Schmelzen unter Rotbraunfärbung;
bei weiterem Erhitzen Dunkel- bis Schwarzfärbung;
bei ca. 245° langsames Aufsteigen.

Auch nach öfterem Umkrystallisieren des Körpers aus Wasser änderte sich hierin nichts.

Zur Prüfung auf den Wassergehalt des Salzes erhitzte ich die lufttrockene Substanz im Toluolbad auf ca. 102°. Dabei war dieselbe stark gesintert und hatte ausserdem einen Stich ins Gelbliche angenommen.

0,5630 g Substanz verloren: 0,0400 g Wasser = 7,10 % H_2O.

Für die Analyse benützte ich das entwässerte Salz, dessen Schmelzpunkt bei 202° lag.

Ergebnisse:

0,1108 g Substanz lieferten 0,2078 g CO_2 u. 0,0500 g H_2O.
0,1260 g Substanz lieferten 0,2370 g CO_2 u. 0,0576 g H_2O.
0,1170 g Substanz lieferten 6,6 ccm N bei 20° u. 718 mm.
0,0841 g Substanz lieferten 0,0680 g Ag Br.

Gefunden:	C %	51,15	51,3
	H %	5,01	5,08
	N %	6,09	
	Br %	34,10	

Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2OBr_2$:

C %	51,28
H %	5,13
N %	6,00
Br %	34,32

Nicht entwässert enthält das Salz **2 Moleküle Wasser.**
Gefunden: 7, 10% H_2O.
Berechnet: 7, 14% H_2O.

Auf Grund der Salznatur des Körpers sowie der vorstehenden analysischen Befunde, die vollständig jenen Werten entsprechen, welche bei der Analyse des früher erhaltenen quartären Ammoniumsalzes gefunden worden waren,[1]) musste es sich auch hier um ein solches handeln und und dieses gleichfalls durch **„innere Alkylierung"** aus der zuvor gebildeten Base entstanden sein.

Dies wurde wiederum bestätigt durch die Tatsachen, daß **weder** Jodmethyl angelagert, **noch** durch Alkalien eine Zersetzung herbeigeführt werden konnte. Dagegen trat unter dem Einflusse des Alkalis wie beim 1. quartären Salz infolge einer Enolisierung wiederum Gelbfärbung ein.

Einwirkung von Natriumacetat auf das neutrale Salz vom Schmelzpunkt 188°.

10 g Salz wurden in 50 g Wasser gelöst und dazu überschüssige Natriumacetatlösung gegeben. Dabei fiel ein farbloses Öl, das bei sofortigem Kühlen und Reiben mit dem Glasstabe zu einem krystallinischen Pulver erstarrte, beim Schütteln jedoch in Lösung ging. Schon nach kurzem Stehen krystallisierten aus dieser Lösung schöne, rein weisse, büschelförmig verwachsene Nädelchen, die den gleichen Schmelzpunkt hatten wie das durch Reiben erhaltene Pulver. Letzteres wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser in den vorerwähnten Nadelbüscheln erhalten. Beide Körper waren daher identisch und nach Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften das im vorigen Kapitel beschriebene quartäre Salz.

Zur Prüfung auf den Wassergehalt erhitzte ich die lufttrockene Substanz längere Zeit im Toluolbad (Temperatur: 103°).

Das resultierende Produkt war wie früher stark gesintert, zeigte denselben Stich ins Gelbliche und schmolz wiederum bei 202°.

0,8322 g Substanz verloren:
0,0592 g Wasser = 7,11% H_2O.

[1]) Vgl. Seite 30.

Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0,1148 g Substanz 0,2151 g CO_2 und 0,0520 g H_2O.

II. 0,1528 g Substanz 8,4 ccm N bei 20° u. 718 mm.

Eine Brombestimmung ergab bei Anwendung von 0,0764 g Substanz: 0,0614 g Ag Br.

Gefunden:

C %	51,11
H %	5,03
N %	5,93
Br %	34,2

Einwirkung von Soda auf das neutrale Salz vom Schmelzpunkt 188°.

10 g neutrales Salz wurden in 50 g Wasser gelöst und dazu die einem Molekül Bromwasserstoffsäure entsprechende Menge Soda, gelöst in dem 10-fachen Gewicht Wasser, gegeben. Dabei fiel ein farbloses Öl, das beim Reiben mit dem Glasstabe allmählich zu einem weissen krystallinischen Pulver erstarrte. Dasselbe zeigte bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt folgendes Verhalten.

Gegen 160° Sinterung;

bei 169° Schmelzen zu einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit;

bei weiterem Erhitzen langsames Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit; schliesslich Verfärbung in Dunkelbraun bis Schwarz.

Beim Umkrystallisieren eines geringen Teiles dieses Produktes aus Wasser entstanden jedoch Krystalle, die sich bezüglich Aussehen, Schmelzpunkt und allen sonstigen Eigenschaften als quartäres Salz erwiesen. Es hatte somit beim Umkrystallisieren eine Umwandlung stattgefunden.

Aus diesem Grunde benützte ich zur Analyse des ursprünglichen Produktes direkt die Rohsubstanz.

Nach Erhitzen derselben im Toluolbad auf ca. 102° konnte keine Gewichtsabnahme konstatiert werden. Hingegen hatte der Körper eine gelbliche Farbe angenommen.

Ergebnisse der Analyse:

0,0716 g Substanz lieferten 0,1143 g CO_2 u. 0,0297 g H_2O.

0,1124 g Substanz lieferten 5,2 ccm N bei $20^1/_2$° u. 718 mm.

0,0974 g Substanz lieferten 0,0996 g Ag Br.

Gefunden:

C % 43,54
H % 4,61
N % 4,98
Br % 43,52

Nach den Bedingungen, unter denen die Substanz erhalten worden war, musste dieselbe basisch-bromwasserstoffsaures Salz sein Die Analyse zeigte, dass in der Tat ein solches vorlag.

Berechnet für $C_{20}\ H_{24}\ N_2\ O\ Br_2\ .\ H\ Br$:

C % 43,72
H % 4,56
N % 5,1
Br % 43,72

Für diese Natur des Körpers sprach ferner der Umstand, dass derselbe in das neutrale doppeltbromwasserstoffsaure Salz zurückverwandelt werden konnte. Die Abscheidung des letzteren erfolgte beim Stehenlassen der bromwasserstoffsauren Lösung des basischen im Exsikkator.

Wurde neutrales Salz statt mit der auf 1 Molekül Bromwasserstoffsäure berechneten Menge Soda mit einer für die Bildung der freien Base ausreichenden Menge Soda versetzt, so ging das zunächst ausfallende Öl vollständig wieder in Lösung. Ganz kurze Zeit darauf begann sich jedoch ein krystallisierter Körper abzuscheiden, der nach Aussehen und Schmelzpunkt wiederum das quartäre Salz war.

Einwirkung von Pyridin auf das neutrale Salz vom Schmelzpunkt 188°.

Nachdem es mir gelungen war, durch Anwendung der berechneten Menge Soda aus dem neutralen das basisch-bromwasserstoffsaure Salz zu erhalten, versuchte ich, dies auch mit Pyridin zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde 1 g neutrales Salz in 5 g Wasser gelöst und dazu die genau berechnete Menge **Pyridin** gegeben. Dabei fiel ein farbloses Öl, das beim Kühlen und Reiben mit dem Glasstabe allmählig erstarrte. Der Körper zeigte sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen **basischem Salz.**

Bei Anwendung von **Pyridin** in **geringem Überschusse** löste sich das ursprünglich gefällte Öl zu einer farblosen Flüssigkeit. Dieselbe schied nach einigem Stehen Krystalle ab, die nach ihren Eigenschaften wiederum das **quartäre Salz** waren.

Liess man die Lösung längere Zeit stehen, so folgte der Ausscheidung von Salz eine allmähliche Gelbfärbung der Flüssigkeit.

Wurde zur Lösung des ursprünglich ausgefällten Öles ein grosser Überschuss von Pyridin verwendet, so trat auch nach relativ langer Zeit keine Ausscheidung von Krystallen ein. Hingegen war die ursprünglich farblose Lösung wiederum gelblich geworden. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade zum Zwecke der Verjagung des überschüssigen Pyridins nahm die Gelbfärbung an Intensität ab, so dass die Flüssigksit schliesslich wieder fast farblos war. Nach dem Erkalten krystallisierten ganz allmählich schöne, lange, zu Drusen vereinigte flache Nadeln bezw. Stäbchen aus. Dieselben waren trotz ihres abweichenden Aussehens nach Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften wiederum quartäres Salz. Die schöne, krystallographische Ausbildung war offenbar durch die langsame Ausscheidung bedingt.

Platindoppelverbindung des 2. quartären Salzes.

Zur Darstellung desselben wurde wie früher die wässrige Lösung des quartären Bromids zunächst mit Salzsäure versetzt. Bei Zusatz von **Platinchloridlösung** fiel ein gelbrot gefärbtes Pulver, das aus mässig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von einem Sropfen Platinchlorid umkrystallisiert wurde. Das hierbei resultierende Produkt bestand aus schön orangerot gefärbten Prismen. die bei ca. 260° unter Zersetzung schmolzen. Aus der Mutterlauge konnten beim Stehen im Exsikkator weitere Krystalle erhalten werden.

Aus Analogiegründen musste dem Körper die Zusammensetzung des schon früher erhaltenen Chloroplatinates zukommen.[1])

Dies wurde durch die Analyse bestätigt.

[1]) Vgl. Seite 33.

0,1086 g Substanz lieferten 0,0265 g Pt.
0,1412 g Substanz lieferten 0,1485 g (AgCl + AgBr).
Gefunden:

Pt%	24,4
(Cl + Br)%	36,64

Berechet für $C_{20}H_{24}N_2OBrCl.HCl.PtCl_4$:

Pt%	24,47
(Cl + Br)%	36,76

Einen weiteren Beweis für die vorstehende Zusammensetzung des Körpers lieferte die Identität mit dem aus dem quartären Chlorid erhaltenen Chloroplatinat. Die Uebereinstimmung des letzteren ging sowohl aus der Krystallform, dem Schmelzpunkt als auch der Analyse hervor.

Ergebnisse der Analyse:
0,0416 g Substanz lieferten 0,0102 g Pt.
0,1246 g Substanz lieferten 0,0304 g Pt.
0,1012 g Substanz lieferten 0,1060 g (AgCl + AgBr).
Gefunden:

Pt%	24,52	24,4
(Cl + Br)%	36,49	

Der Versuch, die dem quartären Bromid entsprechende freie **Ammoniumbase** zu isolieren, führte wie im früheren diesbezüglichen Falle zu einem negativen Resultat. Hingegen war wiederum infolge eines nicht näher untersuchten Oxydationsvorganges die Abscheidung eines dichten Silberspiegels eingetreten.

Verhalten des 2. quartären Salzes gegen salpetrige Säure.

3 g quartäres Salz wurden in relativ viel 50%-iger Essigsäure gelöst und dazu unter Kühlung und Schütteln etwas mehr als die theoretische Menge **Natriumnitrit,** gelöst in dem 10-fachen Gewicht Wasser, gegeben. Die ursprünglich farblose Lösung färbte sich beim Stehen allmählich braunrot. Nach mehrwöchigem Stehen hatten sich aus dieser Lösung schöne zu Drusen vereinigte, prismatische, glasglänzende und bräunlich gefärbte Täfelchen abgeschieden. Dieselben schmolzen unter vor-

hergehender Dunkelfärbung bei 202° zu einer braunroten Flüssigkeit. Nach dem Schmelzen erfolgte ein Aufsteigen.

Der Körper liess nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, worin er ziemlich schwer löslich war, unter dem Mikroskop äusserst zarte prismatische Formen von schwach bräunlicher Farbe erkennen. Der Schmelzpunkt der Krystalle war der frühere geblieben. In Alkohol war der Körper ebenfalls ziemlich schwer löslich.

Auf die Bildung einer Isonitrosoverbindung wies das Gelingen der an früherer Stelle erörterten und in derselben Weise ausgeführten Liebermann'schen Nitrosoreaktion hin.

Ergebnisse der Analyse:

0,0944 g Substanz lieferten 0,1666 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.
0,1304 g Substanz lieferten 10,2 ccm N bei 20° und 723 mm.
0,0788 g Substanz lieferten 0,0594 g Ag Br.

Gefunden:	C%	48,13
	H%	4,54
	N%	8,50
	Br%	32,08
Berechnet für $C_{20}H_{23}N_3O_2Br_2$:		
	C%	48,29
	H%	4,63
	N%	8,45
	Br%	32,2

Diese analytischen Ergebnisse bestätigen also das Vorliegen einer Isonitrosoverbindung, die ihrerseits wieder das Vorhandensein der Gruppe: — **CH_2** — **CO** — erweist. Mit Rücksicht auf die letztere ist das 2. quartäre Salz auch zur Hydrazonbildung befähigt. Wurde die essigsaure Lösung des Salzes mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt, so trat wiederum die für die Hydrazone der Toxinbasen typische Orangerotfärbung ein.

Ergebnis.

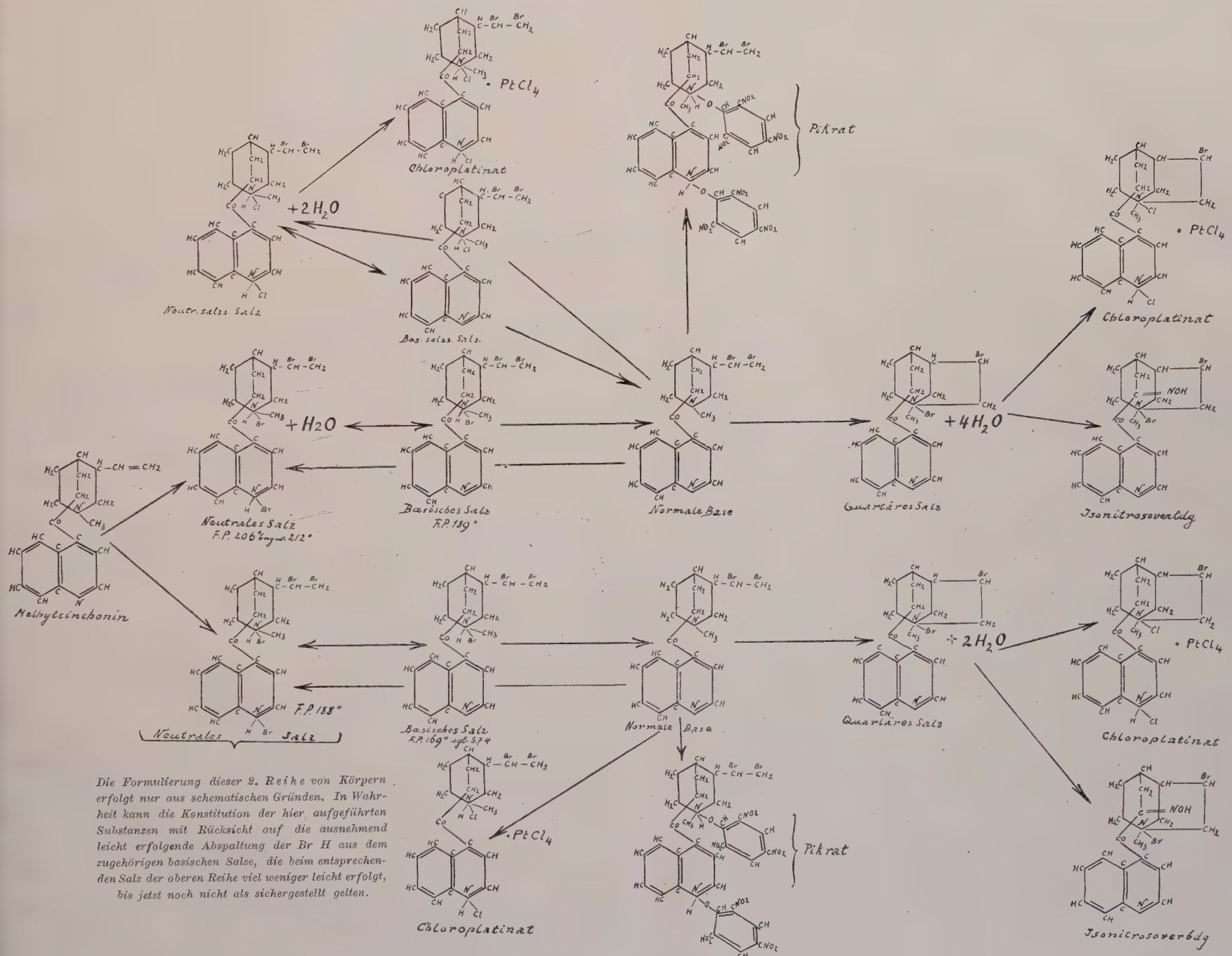
1. Die Bromierung des Methylcinchonins lässt sich am besten in alkoholisch-bromwasserstoffsaurer Lösung ausführen.

2. Als Produkte der Bromierung entstehen 2 isomere doppeltbromwasserstoffsaure Salze von der Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2OBr_2 . 2\,HBr$.

3. Durch Behandeln der neutralen bromwasserstoffsauren Salze mit der 1 Molekül Bromwasserstoffsäure entsprechenden Mengen Alkali, Soda, Natriumacetat oder Pyridin entstehen basische Salze, aus denen die ursprünglichen neutralen zurückgebildet werden können. Aus noch unbekannten Gründen spalten die beiden basischen Salze das in ihnen noch vorhandene Molekül Bromwasserstoffsäure sehr verschieden leicht ab.

4. Durch Abspaltung der gesamten für die Salzbildung in Betracht kommenden Bromwasserstoffsäure entstehen aus allen 4 Salzen primär die denselben zu Grunde liegenden tertiären Basen. Dieselben zeigen wie die basischen Salze verschiedene Stabilität, wenn auch nicht so ausgeprägt. Durch **„innere Alkylierung“** gehen sie in krystalllsierende quartäre Salze über.

Die Uebersichtstabelle auf der nächsten Seite zeigt den genetischen Zusammenhang der Hauptprodukte meiner Arbeit.



Die Formulierung dieser 2. Reihe von Körpern erfolgt nur aus schematischen Gründen. In Wahrheit kann die Konstitution der hier aufgeführten Substanzen mit Rücksicht auf die ausnehmend leicht erfolgende Abspaltung der Br H aus dem zugehörigen basischen Salze, die beim entsprechenden Salz der oberen Reihe viel weniger leicht erfolgt, bis jetzt noch nicht als sichergestellt gelten.